

© EPODOC / EPO

PN - JP10060172 A 19980303  
 PD - 1998-03-03  
 PR - JP19960235971 19960819  
 OPD - 1996-08-19  
 TI - RUBBER COMPOSITION AND RUBBER COMPOSITION/FIBER COMPOSITE MATERIAL  
 IN - KAWADA TAKASHI; SAWADA YUKIHIRO  
 PA - JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD  
 IC - C08L9/00 ; B32B25/10 ; C08J5/04 ; C08K5/09 ; C08K5/31 ; C08K5/38 ; C08K5/405 ; C08K5/44 ; C08K5/47

© WPI / DERWENT

TI - Rubber compsn. and composite of rubber compsn. for fibre - comprises isobutylene-isoprene copolymer, contg. carboxyl cpd., and vulcanisation accelerator.  
 PR - JP19960235971 19960819  
 PN - JP10060172 A 19980303 DW 199819 C08L9/00 006pp  
 PA - (JAPS ) NIPPON GOSEI GOMU KK  
 C - C08L9/00 C08L67/00  
 IC - B32B25/10 ; C08J5/04 ; C08K5/09 ; C08K5/31 ; C08K5/38 ; C08K5/405 ; C08K5/44 ; C08K5/47 ; C08L9/00  
 AB - J10060172 Rubber compsn. comprises (A) 100 pts. wt. of isobutylene-isoprene copolymer with (B) 0.2-30 pts. wt. of cpds. having -COOH gps. and (C) 1-12 pts.wt. of at least one vulcanisation accelerator selected from sulphene amides, guanidines, thioureas, thiazoles, and xanthogenates contained.  
 - Also claimed is composite of the rubber compsn. and polyester fibre.  
 - USE - The composite is used as hoses, flat belts, and conveyer belts.  
 - ADVANTAGE - The polyester fibre has high adhesive strength to the rubber compsn.  
 - (Dwg. 0/0)  
 OPD - 1996-08-19  
 AN - 1998-212893 [19]

© PAJ / JPO

PN - JP10060172 A 19980303  
 PD - 1998-03-03  
 AP - JP19960235971 19960819  
 IN - SAWADA YUKIHIRO; KAWADA TAKASHI  
 PA - JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD  
 TI - RUBBER COMPOSITION AND RUBBER COMPOSITION/FIBER COMPOSITE MATERIAL  
 AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber composition having good a vulcanization bondability to a polyester fiber (PET) and a rubber composition/polyester fiber composite material.  
 - SOLUTION: This composition contains 100 pts.wt. isobutylene/isoprene copolymer, 0.2-30 pts.wt. carboxylic compound, and 1-12 pts.wt. at least one compound selected among sulfenamides, guanidines, thioureas, thiazoles and xathogenates. The composite material is made from this composition and polyester fibers.  
 I - C08L9/00 ; B32B25/10 ; C08J5/04 ; C08K5/09 ; C08K5/31 ; C08K5/38 ; C08K5/405 ; C08K5/44 ; C08K5/47  
 C - C08L9/00 C08L67/00

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-60172

(43)公開日 平成10年(1998)3月3日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 9/00	K D B		C 0 8 L 9/00	K D B
B 3 2 B 25/10			B 3 2 B 25/10	
C 0 8 J 5/04	C E Q		C 0 8 J 5/04	C E Q
C 0 8 K 5/09			C 0 8 K 5/09	
5/31	K D K		5/31	K D K
審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-235971

(22)出願日 平成8年(1996)8月19日

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 澤田 幸広

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 川田 隆

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(54)【発明の名称】 ゴム組成物およびゴム組成物と繊維との複合体

(57)【要約】

【課題】 ポリエステル繊維（以下P E Tともいう）との加硫接着が良好なゴム組成物およびゴム組成物とポリエステル繊維との複合体を提供すること。

【解決手段】 イソブチレン-イソプレン共重合体100重量部に対し、カルボキシル基を有する化合物を0.2〜30重量部ならびに(3)スルフェンアミド類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類およびキサントゲン酸塩類から選ばれる少なくとも一種の化合物を1〜12重量部を含有することを特徴とするゴム組成物。ゴム組成物とポリエステル繊維との複合体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) イソブチレン-イソプレン共重合体100重量部に対し、(2) カルボキシル基を有する化合物を0.2~30重量部ならびに(3) スルフェンアミド類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類およびキサンテン酸塩類から選ばれる少なくとも一種の化合物を1~12重量部を含有することを特徴とするゴム組成物

【請求項2】 請求項1記載のゴム組成物とポリエステル繊維との複合体

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエステル繊維（以下PETともいう）との加硫接着が良好なゴム組成物およびゴム組成物とポリエステル繊維との複合体に関する。

【0002】

【従来の技術】加硫ゴム製品であるホース、シート等の製造にあたっては、ゴム生地を押し出し機によりチューブ、シート等の成型を実施し、ゴムに中間層として補強の為の、PETを編みあげたり、帆布を巻き付けることが行われている。更に、ゴム外皮として繊維の上にゴム生地を成形される。その際、ホース、シート等を加硫槽にて加硫を実施し、得られた製品の繊維部分とゴムを加硫接着することでホース性能を向上させた強靱なゴム複合体が得られている。近年、PETとの接着が良好であった加硫促進剤テトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD)が労働省より既存変異原化学物質と認定され、また、接着に良好な既存の各種加硫促進剤の多くにもニトロソアミンを発生する事から、できる限りニトロソアミンの発生量が少ない加硫促進剤を用いてPETとの接着力を上げることが望まれている。そのため、イソブチレン-イソプレン共重合体の加硫促進剤の選定が困難となってしまう、実用上満足できるものがなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ニトロソアミンの使用を制限した未加硫ゴムとPETとの加硫接着が、強靱な接着強度となるゴム/PET複合体を製造するために必要なゴム組成物および複合体を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1) イソブチレン-イソプレン共重合体（以下、「共重合体(1)」という。）100重量部に対し、(2) カルボキシル基を有する化合物（以下、「化合物(2)」という。）を0.2~30重量部ならびに、(3) スルフェンアミド類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類およびキサンテン酸塩類から選ばれる少なくとも一種の化合物（以下、「化合物(3)」という。）を含有することを特徴とするゴム組成物、ならびにゴム組成物

とポリエステル繊維との複合体を提供することにある。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明のゴム組成物に用いられる共重合体(1)は、イソブチレン-イソプレン共重合体よりなる通常のブチルゴム(IIR)をいう。さらに、共重合体(1)には、本発明の効果を損なわない限り、エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非役ジエン共重合体、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、部分架橋ブチルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等のジエン系ゴム、塩素化エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非役ジエン共重合体、塩素化ポリエチレン、クロルスルホン化ポリエチレン、クロロプレンゴム等、上記ジエン系ゴムの水素化ポリマー等を含むことができる。

【0006】本発明のゴム組成物に用いられる化合物(2)としては、安息香酸、サリチル酸等のモノカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、シュウ酸、マレイン酸、コハク酸等のジカルボン酸および無水フタル酸、無水マレイン酸等の無水カルボン酸等が例示される。好ましくは、無水フタル酸、無水マレイン酸、フタル酸、マレイン酸、サリチル酸であり、さらに好ましくは、無水フタル酸、無水マレイン酸である。さらに、化合物(2)として、カルボキシル基を有する重合体を挙げることができる。具体的には、上記のモノカルボン酸等をポリマー共重合時に導入した共重合体や、重合体を上記のモノカルボン酸等で変性したポリマー変性体であり、更に具体的には、ジカルボン酸無水物を有する重合体としては、無水マレイン酸変性EPM、エチレン-アクリル酸-無水マレイン酸共重合体およびスチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。

【0007】化合物(2)の使用量は、共重合体(1)100重量部に対し、0.2~30重量部、好ましくは0.5~10重量部、さらに好ましくは1~5重量部を配合する。これらの量が0.2重量部未満では、共重合体(1)とPETとの接着が不十分になる場合があり、好ましくなく、30重量部を越えると加硫ゴム物性が低下することがあり好ましくない。

【0008】本発明のゴム組成物に用いられる化合物(3)としては、スルフェンアミド類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類およびキサンテン酸塩類から選ばれる少なくとも一種の化合物であり、加硫促進剤として働くものである。スルフェンアミド類としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(CBS)、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(OBS)等が挙げられる。グアニジン類としては、1,3-ジフェニルグアニジン(DPG)、ジ- $\alpha$ -トリルグアニジン(DOTG)等が挙げられる。チオウレア類としては、N,N'-ジエチルチオ尿素(DEU)、2-メルカプトイミダゾリン(EU)等が挙げられる。チアゾール類として

は、2-メルカプトベンゾチアゾール(MBT)、ジベンゾチアジリジルスフィド(MBTS)等が挙げられる。キサントゲン酸塩類としては、ブチルキサントゲン酸亜鉛( $ZnBX$ )が挙げられる。化合物(3)の使用量は、共重合体(1)100重量部に対し、1~12重量部、好ましくは2~9重量部、さらに好ましくは3~6重量部を配合する。これらの量が1重量部未満であれば、共重合体(1)の加硫物性上好ましくなく、12重量部を越えると加硫ゴム表面にブルームすることがあり

加硫促進剤1分子から発生するジアルキルアミンの数

=ANI

加硫促進剤の分子量

ANIの計算結果の一例を示す。

(加硫促進剤種) (ANI量)

1. 加硫促進剤TMTM=0.0096
2. 加硫促進剤ZnMDC=0.0066
3. 加硫促進剤CuMDC=0.0066
4. 加硫促進剤DPTT=0.00512
5. 加硫促進剤MBTS=0

【0009】本発明のゴム組成物には、補強剤、プロセスオイル、活性剤、加硫剤、活性剤などの通常のゴム配合に用いられる配合剤を用いることができる。加硫剤の具体例としては粉末イオウ、コロイドイオウ等が挙げられ、加硫剤の配合量は、共重合体(1)100重量部に対して5重量部以下、好ましくは3重量部以下である。活性剤の具体例としては亜鉛華、活性亜鉛華等が挙げられ、活性剤の配合量は共重合体(1)100重量部に対して30重量部以下、好ましくは15重量部以下である。

【0010】本発明のゴム組成物はカーボンブラック、プロセスオイル等を配合して得られる。その際、ゴム組成物の配合ゴムムーニー粘度はML1+4(100°C)で30~120、好ましくは30~100に調整することが望まれる。カーボンブラックとしてはHAF、FEF、SRF、GPF級のグレードが好ましく、プロセスオイルとしては、具体的にパラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルが好ましい。カーボンブラックの配合量は、イソブチレン-イソプレン共重合体等100重量部に対して好ましくは250重量部以下、さらに好ましくは150重量部以下であり、プロセスオイルの配合量はイソブチレン-イソプレン共重合体等100重量部に対して好ましくは150重量部以下、さらに好ましくは80重量部以下である。

【0011】また、本発明のゴム組成物にはカーボンブラック以外に白色充填剤を使用することもでき、この白色充填剤としては湿式および乾式シリカ、クレイ、タルク、ウォラストナイトのような各種ケイ酸塩類、炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムのような炭酸塩類、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化チタンなどの酸化金属類およびそれらのカップリング剤、脂

好ましくない。尚、一般に用いられる他の加硫促進剤として働く化合物、例えばチウラム類、ジチオカルバミン酸塩類も必要であれば使用してもよいが、ニトロソアミンを生じることから、共重合体(1)100gに対し、下記により計算されるジアルキルアミン量(ANI値)が、化合物(3)を含めて加硫促進剤として働く化合物が0.01g当量以下が望ましく、0.005g当量以下がより望ましい。

肪酸などによる表面処理フィラーなどが好ましく使用できる。白色充填剤の配合量はイソブチレン-イソプレン共重合体等100重量部に対して150重量部以下、好ましくは100重量部以下である。

【0012】さらに、本発明のゴム組成物の流動性を改良する目的でパラフィン類、流動パラフィン、脂肪酸エステル、脂肪酸アミドなどを配合することが好ましい。これら加工助剤の具体例としては、ポリエチレンワックス、ポリエチレングリコール、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、サブ(ファクチス)、特殊配合加工助剤(エクストンK-1、サンエイドHP、ヨドプラストP、TE-80、アクチプラスト、アフラックス42、ストラクトールWB-212)などである。これらの中から1種およびまたは2種以上を併用して使用することもできる。加工助剤の配合量は、イソブチレン-イソプレン共重合体等100重量部に対して5重量部以下、好ましくは2重量部以下である。

【0013】さらに、本発明のゴム組成物中には、酸化防止剤を配合することもできる。この酸化防止剤の具体例としては、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-ターシャリーブチル・フェニル)プロピオネート、テトラキス-(メチレン-3-(3', 5'-ジ-ターシャリーブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン等が挙げられる。酸化防止剤の配合量は、共重合体(1)等100重量部に対して5重量部以下、好ましくは3重量部以下である。

【0014】本発明のゴム組成物には、そのほか酸化カルシウムなどの脱水剤、着色剤、顔料、紫外線吸収剤、難燃剤など加硫促進剤以外、通常のゴム配合に用いられる配合剤を使用することができる。

【0015】本発明のゴム組成物の調製方法としては、特に制限されないが、例えば共重合体(1)等に加硫剤、加硫促進剤、を除くカーボンブラック、プロセスオイル、活性剤、加工助剤、離型剤等をロールミル、パンバリーミキサー、インターミキサー、加圧型ニーダーなどの密閉型混練り機、連続混練り機などで混練りしたのち、脱水剤、加硫剤、加硫促進剤、をロールミル、加圧

型ニーダーにて混練りすることによって行うことができる。

【0016】ポリエステル繊維としては、ゴムを強化する目的で繊維を撚られたフィラメント、ケーブルと呼ばれるコードであったり、帆布である。普通、ゴムに接着する前にレゾルシノール／ホルムアルデヒド／三元共重合体ゴムラテックス（RFL）を含んでなる水系エマルジョン中に含浸し、次いで乾燥することにより前処理されている。

【0017】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の配合は、特に断らない限り、部は重量部を、％は重量％である。また、実施例中の物性の評価方法は、以下の測定法によった。

【0018】未加硫ゴム／PET繊維接着試験

ASTM D2138 H-Pull Testに従って  
表-1 加硫ゴム配合処方

た。

（H型引き抜き試験）

1）未加硫ゴムの製造

配合、混練り方法：表-1 参照

2）ポリエステル繊維

コードは、径が約0.3mmのRFL処理されたポリエステル繊維。

3）未加硫ゴムとPETの接着試験片の作製

加硫条件：160℃×40分にてプレス加硫。

4）加硫ゴムとPETの接着強度試験

試験片：H型

引張速度：50mm/min

試験温度：25℃

【0019】表-1、2、3に配合処方、表-4、5に物性試験結果を示した。

（実施例1～6、比較例1～6）

【0020】

		メーカー名	備考
* IIR	100	日本合成ゴム社	ポリマー
シースト116	100	東海カーボン社	補強剤
ダイナブレットPW380	60	出光興産社	軟化剤
活性亜鉛華	5	堺化学社	活性剤
ステアリン酸	1	花王社	活性剤・離型剤
ストラトールWB212	2	Schill&seilacher社	加工助剤
PEG4000	1	三洋化成社	活性剤
添加剤	X	表-2、3参照	
加硫促進剤	Y	表-2、3参照	
粉末硫黄	2	鶴見化学社	加硫剤

\*-JSR Butyl 268 ML1+8(125℃)=51, 不飽和度(%)=1.5

<未加硫ゴム作製方法>

1. 7LBR型バンバリーミキサー（神戸製鋼社製）を用い、50℃に温度設定したのち、上記配合処方の中から加硫剤、加硫促進剤を除く上記配合剤を投入し、70rpmで3分間混練りした。得られたゴム組成物に6

インチロールを用い、加硫剤、加硫促進剤を添加し、IIR組成物を得た。

【0021】

【表2】

XYの配合

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
X						
無水フタル酸	1.5				1.5	
安息香酸		1.5				1.5
サルチル酸			1.5			
無水マレイン酸				1.5		
Y						
チンセラ-M	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
チンセラ-DM	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
チンセラ-22	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
チンセラ-TRA					0.5	0.5
ANI 値	0	0	0	0	*1	*1

ANI 値

\*1=0.0025

\*2=0.0114

\*3=0.0206

【0022】

【表3】

XYの配合

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
X						
無水フタル酸				0.1	0.1	
無水マレイン酸						0.1
Y						
チンセラ-M	1.0			1.0		1.0
チンセラ-TT		0.5	1.5		1.5	
チンセラ-PZ		1.0	1.0		1.0	
チンセラ-TRA	0.5			0.5		0.5
チンセラ-DM	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ANI 値	*1	*2	*3	*1	*3	*1

ANI 値

\*1=0.0025

\*2=0.0114

\*3=0.0206

【0023】

【表4】

## 接着試験結果

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
k g f	6.0	5.9	6.2	6.8	6.5	6.2

【0024】

【表5】

## 接着試験結果

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
k g f	2.2	4.0	5.1	2.2	4.9	2.0

【0025】表-4, 5から明らかなように、本発明の範囲にある各実施例は、いずれもPETとの接着力が高く良好な引き抜き強度を示している。

【0026】

【発明の効果】本発明において、PETとの接着強度が

強靱なゴムと繊維の複合体が得られている。そのため、このゴム繊維複合体は、エアーホース、ウォーターホース、ヒーターホース、ラジエーターホース、クーラーホース、ガス用ゴム管、LPGホース、平ベルト、コンベアベルト等の複合材などのゴム製品に用いられる。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 K 5/38	K D P		C 08 K 5/38	K D P
5/405	K D N		5/405	K D N
5/44	K D R		5/44	K D R
5/47	K D S		5/47	K D S
//(C 08 L 9/00				
67:00)				